

# 3 0400 8-31-01

**TRANSMITTAL LETTER**  
(General - Patent Pending)

Docket No.  
14857

In Re Application Of:

Shuhua Guo et al.

Serial No.  
09/931,846

Filing Date  
August 17, 2001

Examiner  
Unassigned

Group Art Unit  
Unassigned

Title:

**A STORAGE-STABLE MODIFIED ASPHALT COMPOSITION AND ITS PREPARATION PROCESS**

TO THE ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS:

Transmitted herewith is:

**Two (2) Claims of Priority**  
**Two (2) Chinese Patent Applications**

in the above identified application.

- ☒ No additional fee is required.
- ☐ A check in the amount of \_\_\_\_\_ is attached.
- ☒ The Assistant Commissioner is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. 19-1013/SSMP as described below. A duplicate copy of this sheet is enclosed.
- ☐ Charge the amount of \_\_\_\_\_
- ☒ Credit any overpayment.
- ☒ Charge any additional fee required.

  
Signature

Dated: September 7, 2001

**Peter I. Bernstein**  
**Registration No.: 43,497**  
**SCULLY, SCOTT, MURPHY & PRESSER**  
**400 Garden City Plaza**  
**Garden City, New York 11530**  
**(516) 742-4343**

JAM:PIB:sf

CC:

I certify that this document and fee is being deposited on  
09/07/2001 with the U.S. Postal Service as first  
class mail under 37 C.F.R. 1.8 and is addressed to the  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C.  
20231.

  
Signature of Person Mailing Correspondence

**Janet Grossman**

Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence



PATENTS

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant:** Shuhua Guo et al.

**Examiner:** Unassigned

**Serial No.:** 09/931,846

**Art Unit:** Unassigned

**Filed:** August 17, 2001

**Docket:** 14857

**For:** A STORAGE-STABLE  
MODIFIED ASPHALT COMPOSITION  
AND ITS PREPARATION PROCESS

**Dated:** September 7, 2001

**Assistant Commissioner for Patents**  
**Washington, DC 20231**

**CLAIM OF PRIORITY**

**Sir:**

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. § 119 and in support thereof, herewith submits certified copies of Chinese Patent Applications 00123513.3 and 00123512.5, both filed on August 18, 2000.

Respectfully submitted,

Peter I. Bernstein  
Registration No. 43,497

Scully, Scott, Murphy & Presser  
400 Garden City Plaza  
Garden City, NY 11530  
(516) 742-4343

PIB:JAM/sf

---

**CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on September 7, 2001.

Dated: September 7, 2001

  
Janet Grossman



## CERTIFICATE

The appendix to the present certificate is the following copy of the patent application submitted to the Chinese Patent Office

Filing date: 08.18.2000

Application No.: 00123513.3

Class of application: Invention

Title of invention: A process for preparing a modified asphalt with improved storage-stability

Applicant(s): 1. China Petroleum and Chemical Corporation  
2. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC

Inventor(s): 1. GUO, Shuhua  
2. HUANG, Weiqi  
3. WANG, Zijun  
4. ZHANG, Baichun  
5. SHE, Yucheng

WANG, Jingchuan

Commissioner of China State

Intellectual Property Office



# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 08 18

申 请 号： 00 1 23513.3

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 一种提高储存稳定性的改性沥青制备方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司  
石油化工科学研究院

发明人或设计人：郭淑华；黄伟祈；王子军；张百春；余玉成

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 崇 川

2001 年 8 月 14 日

# 权利要求书

- 1、一种提高储存稳定性的改性沥青制备方法，包括下列步骤：
  - (1)、2.0~20.0 重% 聚合物与 0.1~20.0 重% 相容剂在 20℃~250℃ 下接触 0.1~72 小时，得到处理后的聚合物；
  - (2)、将 50~97.7 重% 沥青原料加热至 100℃~250℃；
  - (3)、将处理后的聚合物和加热后的沥青原料混合 0.1~6.0 小时，得到沥青母液，并将沥青母液的温度维持在 100℃~250℃；
  - (4)、向沥青母液中加入 0.1~10.0 重% 交联体和 0.1~10.0 重% 极性化合物，反应 5~300 分钟，得到改性沥青。
- 2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 (1) 的接触温度为 20℃~200℃，接触时间为 0.5~48 小时。
- 3、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的沥青原料是选自石油沥青、煤焦油沥青、油砂沥青和天然沥青中的一种或一种以上的混合物，其中石油沥青是选自直馏沥青、溶剂脱油沥青、氧化沥青和调和沥青中的一种或一种以上的混合物。
- 4、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的聚合物是苯乙烯-丁二烯按摩尔比 20~45:80~55 聚合的三嵌段聚合物。
- 5、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的相容剂是选自苯乙烯焦油、妥尔油、含酸妥尔油、催化裂化油浆、重脱沥青油、溶剂精制抽出油、脱硫环烷酸、环烷油、白油和煤焦油馏分中的一种或一种以上的混合物。
- 6、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的交联体是选自结晶硫、活性硫、硫磺给予体和“象征”给硫交联体中的一种或一种以上的混合物。
- 7、按照权利要求 6 的方法，其特征在于所述的活性硫是硫磺粉、胶体硫或其混合物，胶体硫是硫磺粉或沉淀硫磺与分散剂混合，经研磨制得的平均粒径为 1~5μm 的胶体。
- 8、按照权利要求 6 的方法，其特征在于所述的硫磺给予体是选自含硫的吗啉类化合物、秋兰姆类化合物和多聚硫化物中的一种或一种以上的混合物。
- 9、按照权利要求 6 的方法，其特征在于所述的“象征”给硫交联体是二价金属的氧化物交联剂。

10、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的极性化合物是选自胺类、酸类、环氧树脂类和醛类化合物中的一种或一种以上的混合物。

11、按照权利要求 10 的方法，其特征在于所述的胺类化合物是选自脂肪族胺和芳香族胺中的一种或一种以上的混合物。

12、按照权利要求 10 的方法，其特征在于所述的酸类化合物是选自羧酸类、酸酐类、磺酸类、硼酸类和磷酸类化合物中的一种或一种以上的混合物。

13、按照权利要求 12 的方法，其特征在于所述的羧酸类化合物是选自脂肪酸和芳香酸中的一种或一种以上的混合物。

14、按照权利要求 12 的方法，其特征在于所述的磷酸类化合物是选自多聚磷酸、亚磷酸、改性多磷酸和磷酸酯类化合物中的一种或一种以上的混合物。

15、按照权利要求 10 的方法，其特征在于所述的醛类化合物是选自缩水甘油醛、甲醛、二元醛和糠醛中的一种或一种以上的混合物，其中二元醛是对苯二甲醛及其衍生物或间苯二甲醛及其衍生物。

## 一种提高储存稳定性的改性沥青制备方法

本发明属于一种沥青材料组合物的制备方法，更具体地说，是属于一种提高储存稳定性的聚合物改性沥青的制备方法。

沥青材料作为道路及建筑行业的铺装材料发展非常迅速，但道路沥青及其混合料的性能受到许多因素的影响，限制其发挥最佳的性能如粘弹性、可塑性、粘附性等。在众多的影响因素中，气候的影响因素最大。在高速公路上，夏季高温季节行车造成的车辙是导致路面损害的主要因素。同时，冬季气温骤降及反复升温引起的沥青路面温缩裂缝是路面横向开裂的主要原因。在南方多雨季节，雨水的侵害也将使沥青与混合料的界面发生作用，使沥青的粘附性能降低，沥青与石料容易发生剥离。因此，有必要对沥青的流变学性质进行改进。向沥青中加入聚合物是改善沥青性能的有效方法。将聚合物加入沥青中可以使沥青的粘度增加，提高沥青的抗高温特性，降低沥青的温度敏感性，同时低温性能也可以得到改善。

在 T. F. Yen 等编著的 *Asphaltenes and Asphalts, I Developments in Petroleum Science* 中对烯烃类聚合物改性沥青进行了评述，聚合物的添加量为 6 重%，各种聚合物改性沥青的稳定性如表 1 所示。

表 1

聚合物类型		无	APP	LDPE	EPDM	SBS
针入度 (25℃, 100g, 5s), dmm		133	145	41	50	72
软化点 (环球法), °C		44	47	98	66	98
离析实验 (163 °C, 48 小时)	上层软化点, °C	-	55	>100	87	>100
	下层软化点, °C	-	45	52	52	61
	软化点差, °C	-	10	>50	35	>40

从表 1 可以看出，将聚合物 APP (无规聚丙烯)、LDPE (低密度聚乙烯)、EPDM (乙烯-丙烯-二烯的三元共聚物)、SBS (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物) 分别加入到沥青中，大多数聚合物都与沥青发生相分离，这样将直接影响沥青/聚合物组合物的使用性能。

EP639630A1 公开了一种制备稳定的沥青-聚合物组合物的方法，该方法先筛选出符合一定组成的沥青原料作为改性沥青的原料，其次应用三

嵌段聚合物 SBS 作为聚合物改性剂，在惰性环境中，使用乙烯基芳烃化合物（如苯乙烯）作为助剂加入沥青-聚合物组合物中反应，制备得到稳定性能良好的样品。该方法对改性沥青的原料来源有一定的限制，苯乙烯类化合物作为反应助剂并不能有助于 SBS 在沥青中的分散。由于需要氮气作为反应环境，也将增加反应成本。

USP5,336,705、USP5,627,225 和 USP5,348,994 先使用发烟硫酸或其它磺化剂将沥青原料及聚合物改性剂磺化，使两者都引入酸性基团，再用碱进行中和，中和剂主要使用 CaO、ZnO 等。该方法将延长工艺流程，增加生产成本，使用磺化剂也将造成设备的腐蚀。

USP5,306,750 公开了一种制备稳定的改性沥青的方法，该方法是 0.05~2 重%含环氧基的聚合物和沥青在 100℃以上的温度下共价反应 1 小时以上。由该方法所制得的改性沥青在 163℃~177℃的烘箱中储存 4 天，没有出现相分离现象。

USP5,331,028 公开了一种聚合物改性沥青的制备方法，该方法先将 90~99.5 重%沥青和 0.5~10 重%的含缩水甘油基的乙烯共聚物在 170℃~220℃下反应 6~36 小时，得到反应产物；然后取 100 重量份数的反应产物和 0.3~25 重量份数的苯乙烯/共轭二烯嵌段共聚物混合。

虽然 USP5,331,028 和 USP5,306,750 使用的聚合物与沥青的配伍性较好，但聚合物的制备成本及反应难度是其主要的控制因素。

本发明的目的是提供一种提高储存稳定性的改性沥青制备方法。

本发明提供的方法包括下列步骤：

(1)、2.0~20.0 重%聚合物与 0.1~20.0 重%相容剂在 10℃~250℃最好 20℃~200℃下接触 0.1~72 小时最好 0.5~48 小时，得到处理后的聚合物；

(2)、将 50~97.7 重%沥青原料加热至 100℃~250℃；

(3)、将处理后的聚合物和加热后的沥青原料混合 0.1~6 小时，得到沥青母液，并将沥青母液的温度维持在 100℃~250℃；

(4)、向沥青母液中加入 0.1~10.0 重%交联体和 0.1~10.0 重%极性化合物，反应 5~300 分钟，得到改性沥青。

上述各组分的重量百分含量分别为各组分与改性沥青组合物的重量百分比。

步骤 (1) 中聚合物与相容剂的接触方式可以是静态混合、动态混合、研磨、强力搅拌。



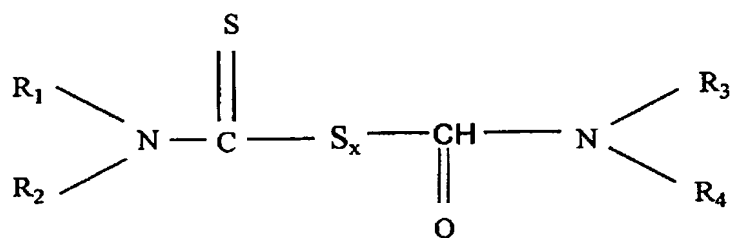
所述的沥青原料是选自石油沥青、煤焦油沥青、油砂沥青和天然沥青中的一种或一种以上的混合物，其中石油沥青是选自直馏沥青、溶剂脱油沥青、氧化沥青和调和沥青中的一种或一种以上的混合物。直馏沥青是原油经常压蒸馏或减压蒸馏得到的常压渣油或减压渣油，其 25℃ 针入度为 20~300dmm（即 1/10mm）；溶剂脱油沥青是指用 C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub> 烃类中的一种溶剂或一种以上的混合溶剂抽提渣油得到的脱油沥青，其 25℃ 针入度为 5~200dmm。

所述的聚合物是苯乙烯-丁二烯按摩尔比 20~45:80~55 聚合的三嵌段聚合物，主要指 SBS 类聚合物。SBS 的结构为星型或线型，分子量在 100,000~350,000 之间。三嵌段聚合物可以是干胶，也可以是充入 2~60 重 % 填充油的聚合物。

所述的相容剂是选自苯乙烯焦油、妥尔油、含酸妥尔油、催化裂化油浆、重脱沥青油、溶剂精制抽出油、脱硫环烷酸、环烷油、白油和煤焦油馏分中的一种或一种以上的混合物。

所述的交联体是选自结晶硫、活性硫、硫磺给予体和“象征”给硫交联体中的一种或一种以上的混合物。其中活性硫是硫磺粉、胶体硫或其混合物，胶体硫是硫磺粉或沉淀硫磺与分散剂混合，经研磨制得的平均粒径为 1~5μm 的胶体。硫磺给予体是选自含硫的吗啉类化合物、秋兰姆类化合物和多聚硫化物中的一种或一种以上的混合物。

秋兰姆类化合物通式为：



$x=1\sim4$ , R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>: C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烷基。

多聚硫化物: R<sub>1</sub> - (S)<sub>n</sub> - R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为脂肪族、芳香族杂环基团，如环七硫代亚胺烷基苯酚硫代物、烷基苯酚一硫化物。

“象征”给硫交联体主要指金属氧化物交联剂，其中的金属主要指二价金属如 Ca、Mg、Zn、Pb 等。“象征”给硫交联体是选自 CaO、MgO、ZnO 和 PbO 中的一种或一种以上的混合物。

所述的极性化合物主要是指带有极性基团的化合物，是选自胺类、酸

类、环氧树脂类和醛类化合物中的一种或一种以上的混合物。

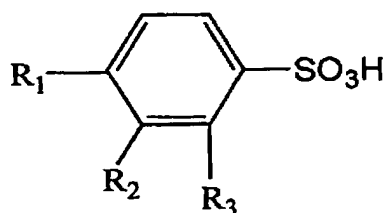
其中所述的胺类化合物主要指脂肪族胺、芳香族胺类化合物。

所述的酸类化合物是选自羧酸类、酸酐类、磺酸类、硼酸类和磷酸类化合物中的一种或一种以上的混合物。

所述的羧酸类化合物是选自脂肪酸和芳香酸中的一种或一种以上的混合物。

所述的酸酐类化合物是邻苯二甲酸酐及其衍生物或马来酸酐及其衍生物。

所述的磺酸类化合物的通式为：



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$  或  $\text{C}_1\sim\text{C}_5$  烷基

所述的磷酸类化合物是选自多聚磷酸、亚磷酸、改性多磷酸和磷酸酯类化合物中的一种或一种以上的混合物。

所述的醛类化合物是选自缩水甘油醛、甲醛、二元醛和糠醛中的一种或一种以上的混合物，其中二元醛是对苯二甲醛及其衍生物或间苯二甲醛及其衍生物。

由本发明提供的方法制备的改性沥青具有良好的储存稳定性，离析试验的软化点之差低于  $2.5^\circ\text{C}$ 。由于其粘度和粘附性大，与石料的裹附能力强，所以该改性沥青可直接使用在多雨的潮湿地区，而不必使用用于增加石料与沥青粘附性的抗剥离剂。由本发明提供的方法制备的改性沥青也可以作为乳化沥青的基础原料使用，可以通过加入一定比例的水及乳化剂实现。

下面结合实施例对本发明提供的方法予以进一步说明，但并不因此而限制本发明。

本发明所用的沥青原料 A、B 分别为直馏沥青、丙烷溶剂脱油沥青，其性质如表 2 所示，聚合物 SBS 型号为 1403，由北京燕山化工厂生产。研磨机型号为 FD3/60-20，由上海弗鲁克机电设备公司生产。离析试验是根据 ASTM D 5892-96a 提供的方法进行测试，软化点的测试方法根据

GB/T4507 方法进行测定。

#### 实施例 1

35 克 SBS 与 75 克重脱沥青油在 180℃ 下接触 2 小时，然后向处理后的 SBS 中加入 385 克沥青原料 A、1.5 克胶体硫磺（由茂名石化公司生产）和 3.5 克马来酸酐（由兰州化学工业公司生产），在 180℃ 下反应 2 小时，得到改性沥青，其性质见表 3，从表 3 可看出，离析试验的软化点之差仅为 2.5℃。

#### 实施例 2

15 克 SBS 与 2.5 克环烷油在 25℃ 下接触 48 小时，然后向处理后的 SBS 中加入 479 克沥青原料 A、1 克一硫化烷基苯酚（由北京化工厂生产）和 2.5 克多聚磷酸（由北京化工厂生产），在 150℃ 下反应 3 小时，得到改性沥青，其性质见表 3，从表 3 可看出，离析试验的软化点之差仅为 2℃。

#### 实施例 3

15 克 SBS 与 30 克催化裂化油浆在 100℃ 下接触 7 小时，然后向处理后的 SBS 中加入 450 克沥青原料 B、2.5 克氧化锌（由北京化工厂生产）和 2.5 克苯甲醛（由燕山石化厂生产），在 200℃ 下反应 1 小时，得到改性沥青，其性质见表 3，从表 3 可看出，离析试验的软化点之差仅为 1℃。

#### 实施例 4

75 克 SBS 与 100 克苯乙烯焦油在 150℃ 下接触 5 小时，然后向处理后的 SBS 中加入 275 克沥青原料 B、25 克结晶硫（由北京化工厂生产）和 25 克邻苯二甲酸酐（由山东青岛化工厂生产），在 170℃ 下反应 2.5 小时，得到改性沥青，其性质见表 3，从表 3 可看出，离析试验的软化点之差仅为 1℃。

表 2

沥青原料	A	B
针入度 (25℃, 100g, 5s), dmm	69	90
软化点 (环球法), °C	48	47.5
延伸度 (15℃, 5cm/min), cm	>150	>150
粘度 (135℃), 厘沲	732	455
粘韧性 (25℃), 牛顿·米	4.3	3.2
饱和烃, 重%	18.5	7.4
芳香烃, 重%	31.3	51.5
胶质, 重%	35.3	31.8
沥青质, 重%	14.9	9.3

表 3

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
沥青原料, 重%	A/77	A/95.8	B/90	B/55
SBS, 重%	7	3	3	15
相容剂, 重%	15	0.5	6	20
交联体, 重%	0.3	0.2	0.5	5
极性化合物, 重%	0.7	0.5	0.5	5
产品性质				
针入度 (25℃), dmm	45	60	85	75
软化点 (环球法), °C	92	58.5	56	74.3
延度 (5℃, 5cm/min), 厘米	65	42	53	54
离析试验, °C	2.5	2.0	1.0	1.0
粘度 (135℃), 厘沲	1895	975	876	2658
粘韧性 (25℃), 牛顿·米	31.2	16.8	14.2	33.5
薄膜烘箱 (163℃, 5h)				
针入度比, %	95.3	76.5	68.5	86.8
延度 (5℃), 厘米	46	31	36	35